



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 6 日
Date of Application:

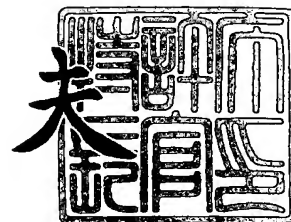
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 4 9 4 4]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 7 2 7

6279

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2526557

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 眞一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大屋 秀信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 加賀 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 福田 輝幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 木田 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも 1 層のインク吸収層を有し、該支持体から最も離れた位置にあるインク吸収層である表層が、無機顔料微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する空隙構造を有するインクジェット記録媒体に、ノニオン性樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有する水性染料インクを吐出して画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】 前記無機顔料微粒子が、シリカであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録方法。

【請求項 3】 前記カチオン性ポリマー (A) と無機顔料微粒子 (B) との質量比 (A : B) が、1 : 5 ~ 1 : 50 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】 前記支持体が、非吸水性であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】 前記ノニオン性樹脂微粒子の平均粒径が、10 nm 以上、200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】 前記水性染料インク中の前記ノニオン性樹脂微粒子の含有率が、0.2 ~ 10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】 前記ノニオン性樹脂微粒子の最低造膜温度 (MFT) またはガラス転移温度 (Tg) のいずれかが、60℃以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規のインクジェット記録方法に関し、詳しくは、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れたインクジェット記録方法に関する。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。

【 0 0 0 3 】

特に、最近ではプリンターの高画質化が進み写真画質に到達していることから、記録用紙も写真画質を実現し、かつ銀塩写真の風合い（光沢性、平滑性、コシなど）を再現することが求められている。更には、画像保存性、例えば、耐光性、耐水性、耐湿性等に関しては課題を残しているのが現状である。

【 0 0 0 4 】

上記水溶性染料インクに係る課題に対し、耐水性あるいは耐光性を改良する目的で、水溶性染料インクに樹脂微粒子（ラテックス）を含有させて、印字部を被覆する方法が既に知られている（例えば、特許文献 1 ～ 4 参照。）。

【 0 0 0 5 】

一方、銀塩写真の風合いを再現する方法の 1 つとして、記録用紙として支持体上にゼラチンやポリビニルアルコールなどの親水性バインダーを塗設した、いわゆる膨潤型のものが知られているが、この方法では、インク吸収速度が遅い、プリント後に表面がべたつきやすい、保存中に湿度の影響を受けて画像がにじみやすい等の欠点を有している。特に、インク吸収速度が遅いため、吸収される前にインクの液滴同士が混ざり合い、異色間のにじみ（ブリーディング）や同色内の色むら（ビーディング）を発生させやすく、銀塩写真画質の達成は非常に困難である。

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決する方法として、上記膨潤型に代わり主流となりつつあるのがいわゆる空隙型であり、微細な空隙にインクを吸収させるため、吸収速度が速いのが特徴である。しかしながら、高画質化を達成できる空隙型のインクジェット記録媒体（以下、単に記録媒体ともいう）と水溶性染料インクとを組み合わせた場合、保管環境中のガスに起因する画像褪色が大きな問題として、顕在化してき

た。このガスに起因する画像褪色のメカニズムに関しては、その詳細は未だ明確にはなっていないが、保存環境中のガス、特に酸化性ガスが、空隙型インクジェット記録媒体中に浸透した染料に、空隙構造を通じて容易に到達し、染料分子を分解することにより、画像褪色が進行するものと推測している。

【0 0 0 7】

この様な酸化性ガスに起因する褪色を防止する方法として、画像を記録媒体に印字した後、表面にラミネート加工処理を施したり、あるいは画像印字した記録媒体を、ガス遮断可能なフレーム中に保管したりすることにより可能となるが、いずれの方法も後処理を必要とし、処理工程が煩雑となり、またそのための機器の準備等によりコストアップを招く結果となる。

【0 0 0 8】

この様な欠点を克服する手段として、予め樹脂微粒子を含有させた水溶性染料インクを、記録媒体上に印字することにより、樹脂微粒子が記録媒体表面に残存し、次いで成膜化されて、ガス遮断層を形成することにより、酸化性ガスの記録媒体中への浸透を防止する方法が提案されている（例えば、特許文献5参照。）
ここでいう成膜化とは、記録媒体最表層の空隙構造部に樹脂微粒子が充填されると同時に、樹脂微粒子同士が融着を起こすことにより、皮膜化することをいう。更に、この最表層での成膜化により、記録媒体の表面粗さがインク液滴の付着前後で変化し、印字後平滑化される。

【0 0 0 9】

上記方法においては、空隙構造を構成する無機微粒子、とりわけシリカ微粒子を用いた場合には、カチオン性バインダーと共に微細な粒子となって存在し、滲み耐性と高い光沢性との両立に寄与している。しかしながら、上記構成においては、インク中に含有される微粒子の電気的性質が、成膜性に大きな影響を与えてくる。すなわち、カチオン性が強い記録媒体表面に、アニオン性微粒子を含むインクを印字すると、記録媒体表面でアニオン性微粒子の凝集を起こしやすくなり、その結果凹凸構造を形成し、光沢性の低下を招く結果となる。

【0 0 1 0】

更に、水溶性染料インクを用いて画像記録した場合、形成した画像が保存時に

滲みやすい欠点を有しており、染料インクを用いた際の画像保存性の改良が切望されている。

【0 0 1 1】

【特許文献 1】

特開昭 5 5 - 1 8 4 1 2 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 2】

【特許文献 2】

特開平 3 - 6 2 7 0 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 3】

【特許文献 3】

特開平 3 - 1 6 0 0 6 8 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 4】

【特許文献 4】

特開平 3 - 1 6 3 1 7 5 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 5】

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 1 8 7 8 5 2 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 1 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れた染料インクを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【0 0 1 7】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0 0 1 8】

1. 支持体上に、少なくとも 1 層のインク吸収層を有し、該支持体から最も離れた位置にあるインク吸収層である表層が、無機顔料微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する空隙構造を有するインクジェット記録媒体に、ノニオン性樹脂微

粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有する水性染料インクを吐出して画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0 0 1 9】

2. 前記無機顔料微粒子が、シリカであることを特徴とする前記 1 項記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 0】

3. 前記カチオン性ポリマー (A) と無機顔料微粒子 (B) との質量比 (A : B) が、1 : 5 ~ 1 : 5 0 であることを特徴とする前記 1 または 2 項に記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 1】

4. 前記支持体が、非吸水性であることを特徴とする前記 1 ~ 3 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 2】

5. 前記ノニオン性樹脂微粒子の平均粒径が、1 0 n m 以上、2 0 0 n m 以下であることを特徴とする前記 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 3】

6. 前記水性染料インク中の前記ノニオン性樹脂微粒子の含有率が、0 . 2 ~ 1 0 . 0 質量%であることを特徴とする前記 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 4】

7. 前記ノニオン性樹脂微粒子の最低造膜温度 (M F T) またはガラス転移温度 (T g) のいずれかが、6 0 ℃ 以下であることを特徴とする前記 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【0 0 2 5】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、支持体上に、少なくとも 1 層のインク吸収層を有し、該支持体から最も離れた位置にあるインク吸収層である表層が、無機顔料微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する空隙構造を有するインクジェット記録媒体に、ノニオン性樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有

機溶媒を含有する水性染料インクを吐出して画像を記録することにより、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れた染料インクを用いたインクジェット記録方法を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0026】

すなわち、予めノニオン性樹脂微粒子を含有させている水溶性染料インクを、無機微粒子と滲み防止を目的としたカチオン性ポリマーを含有している空隙型の表層を有する記録媒体上に印字して、ノニオン性樹脂微粒子による安定した成膜を行うことにより、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れた画像を形成できるものである。記録媒体の表層に滲み防止を目的としたカチオン性ポリマーを含有しているが、インク中に含有される樹脂微粒子がアニオン性であると、印字面で粒子の凝集を引き起こし、光沢性が低下してしまう。

【0027】

本発明に係る構成により、表層面でインク中のノニオン性樹脂微粒子による成膜化により、ガス遮断層が形成され、酸化性ガス等による染料の褪色が防止され、更に表面での成膜により平滑度が向上し、光沢性も改良されるものである。

【0028】

以下、本発明の詳細について説明する。

はじめに、本発明に係るインクジェット記録媒体について説明する。

【0029】

本発明に係るインクジェット記録媒体は、支持体上に、少なくとも1層のインク吸収層を有し、該支持体から最も離れた位置にあるインク吸収層である表層が、無機顔料微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する空隙構造からなることが特徴の一つである。

【0030】

本発明に係る表層で用いることのできる無機顔料微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、

アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0 0 3 1】

無機顔料微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは表層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1, 0 0 0 個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

【0 0 3 2】

無機顔料微粒子としては、シリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

【0 0 3 3】

シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられ、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカであり、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られる。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

【0 0 3 4】

無機顔料微粒子は、その粒径が1 0 0 nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機顔料微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、1 0 0 nm以下のものが好ましく、より好ましくは4 ~ 5 0 nm、最も好ましくは4 ~ 2 0 nmである。

【0 0 3 5】

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4 ~ 2 0 nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーなどにより吸引分散するこ

とで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

【0036】

次いで、カチオン性ポリマーについて説明する。

本発明に係る表層に用いられるカチオン性ポリマーとして、特に制限はなく、インクジェット記録用紙で従来公知のカチオン性ポリマーが挙げられ、例えば、「インクジェットプリンター技術と材料」268頁（株式会社 シーエムシー発行 1998年）、特開平9-193532号等に記載されているポリマーが挙げられるが、その中でも第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが好ましい。例えば、特開昭57-64591号に記載のグアニジル基を有するカチオン性ポリマー、特開昭59-20696号に記載のジメチルジアリルアンモニウムクロライド、特開昭59-33176号に記載のポリアミンスルホン類、特開昭63-115780号の（メタ）アクリル酸アルキル第4級アンモニウム塩または（メタ）アクリルアミドアルキル第4級アンモニウム塩型カチオン性ポリマー、特開昭64-9776号および同64-75281号に記載のジメチルアリルアンモニウムクロライドとアクリルアミドの共重合ポリマー、特開平3-133686号に記載の繰り返し単位中に第4級窒素原子を2個以上含有するカチオン性ポリマー、特開平4-288283号に記載の第4級アンモニウム塩基を有するポリビニルピロリドン、特開平6-92010号および同6-234268号に記載の2級アミンとエピハロヒドリンとの反応により得られるカチオン性ポリマー、国際特許公開99-64248号に記載のポリスチレン型カチオン性ポリマー、特開平11-348409号に記載の2種以上のカチオン性基を有する繰り返し単位からなるカチオン性ポリマーなどを挙げることができる。

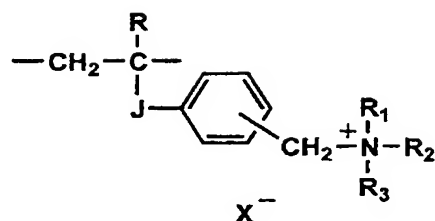
【0037】

本発明で特に好ましいカチオン性ポリマーは、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーであり、第4級アンモニウム塩基を側鎖に有するカチオン性ポリマーがより好ましく、特に好ましくは、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有するカチオン性ポリマーである。

【0038】

【化1】

一般式(1)



【0039】

一般式(1)において、Rは水素原子またはアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃は各々アルキル基またはベンジル基を表し、Jは単なる結合手または2価の有機基を表す。X⁻はアニオン基を表す。

【0040】

前記一般式(1)において、Rで表されるアルキル基としては、メチル基が好ましい。R₁、R₂、およびR₃で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基またはベンジル基である。Jで表される2価の有機基としては、好ましくは-CON(R')-を表す。R'は水素原子またはアルキル基を表す。

【0041】

Xで表されるアニオン基は、例えば、ハロゲンイオン、酢酸イオン、メチル硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸塩などを挙げることができる。

【0042】

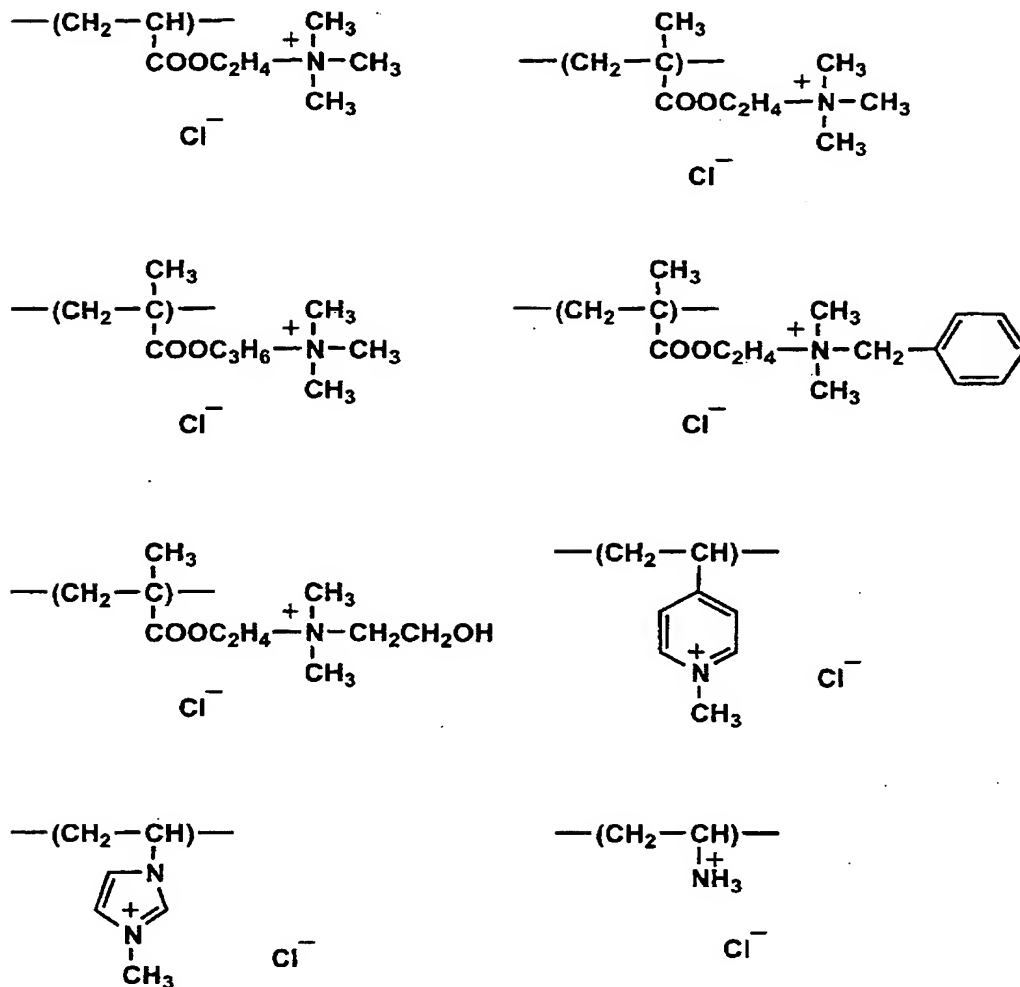
好ましいカチオン性ポリマーは、前記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるホモポリマーであってもよく、他の共重合可能な単量体との共重合であってもよい。共重合可能な繰り返し単位としては、前記一般式(1)以外のカチオン性単量体および、カチオン性基を有しない単量体を挙げることができる。

【0043】

カチオン性基を有する単量体としては、例えば、下記の繰り返し単位を挙げることができる。

【0044】

【化2】



【0045】

カチオン性基を有しない共重合可能な繰返し単位としては、例えば、エチレン、スチレン、ブタジエン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルア

ミド、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、アクリルニトリルなどを挙げることができる。

【0 0 4 6】

本発明で好ましく用いられるカチオン性ポリマーが、前記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する場合、前記一般式（1）で表される繰り返し単位は、好ましくは20モル%以上、特に好ましくは40～100モル%である。

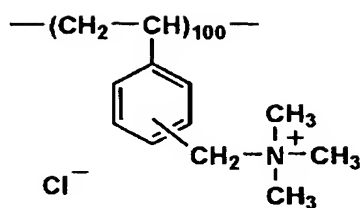
【0 0 4 7】

本発明に係る一般式（1）で表される繰り返し単位を有するカチオン性ポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

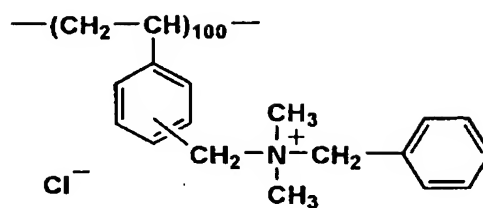
【0 0 4 8】

【化3】

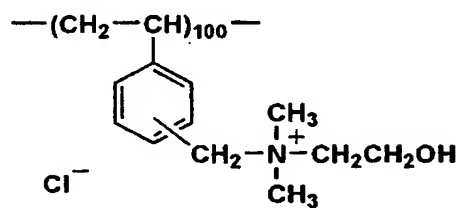
P-1



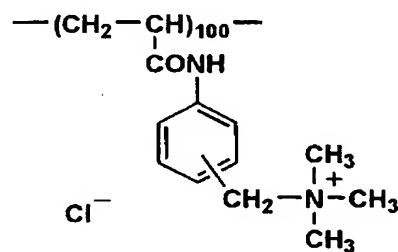
P-2



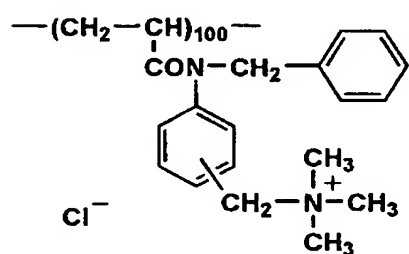
P-3



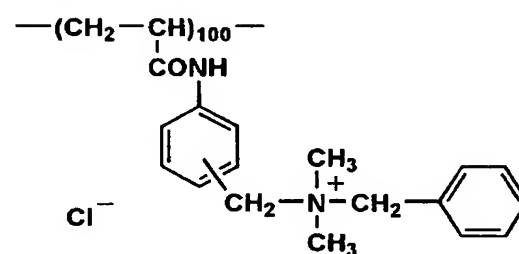
P-4



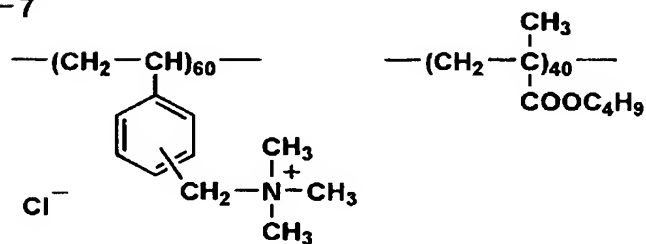
P-5



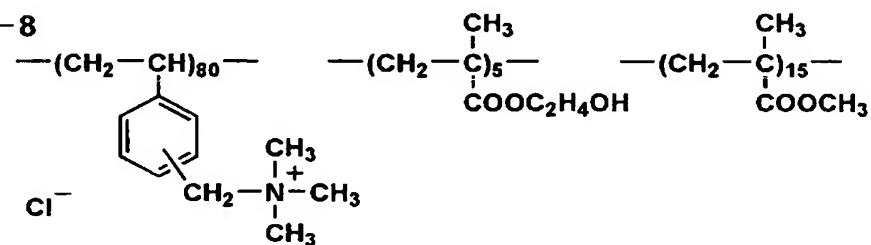
P-6



P-7

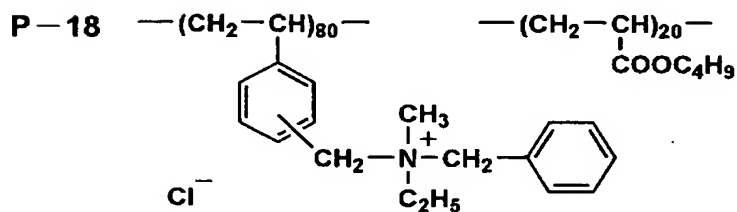
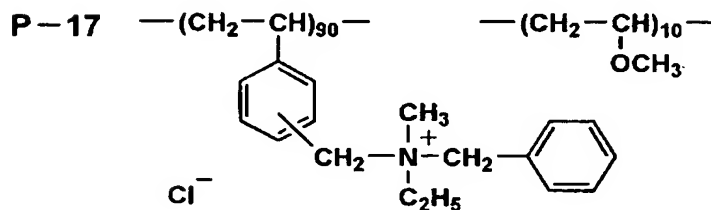
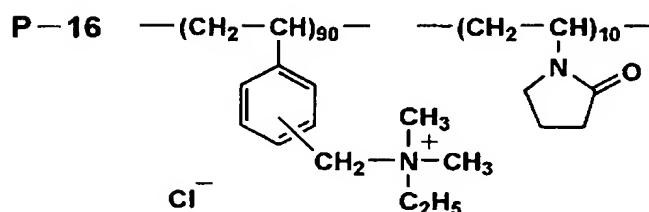
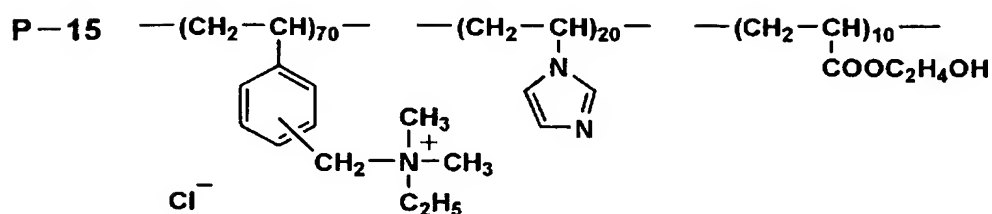
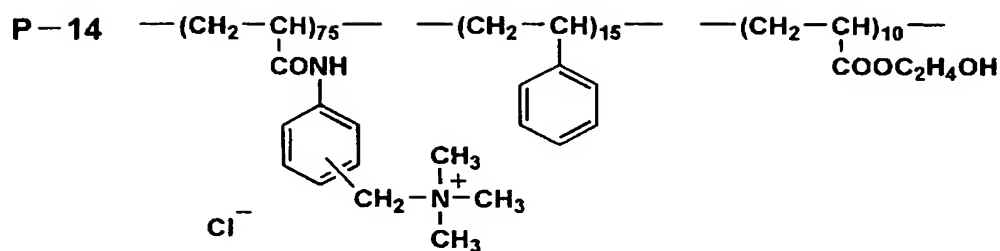


P-8



【0049】

【化5】



【0051】

上記カチオン性ポリマーの平均分子量は、概ね3000～20万であり、好ましくは5000～10万である。平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求められたポリエチレングリコール換算の値で表す。

【0052】

本発明に係るカチオン性ポリマーの使用量は、記録用紙 1 m²当たり、概ね 0 . 1 ~ 1 0 g、好ましくは 0 . 2 ~ 5 g である。

【 0 0 5 3 】

本発明に係る表層には、上記構成に加えて、水溶性バインダーを適宜含有することができる。

【 0 0 5 4 】

水溶性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン (κ 、 ι 、 λ 等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は二種以上併用することも可能である。

【 0 0 5 5 】

本発明で好ましく用いられる水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールである。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【 0 0 5 6 】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が 1 , 0 0 0 以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が 1 , 5 0 0 ~ 5 , 0 0 0 のものが好ましく用いられる。ケン化度は 7 0 ~ 1 0 0 % のものが好ましく、8 0 ~ 9 9 . 5 % のものが特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭 6 1 - 1 0 4 8 3 号公報に記載されているような、第一~三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【 0 0 5 8 】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（２－アクリルアミド－２，２－ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（３－アクリルアミド－３，３－ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニル－２－メチルイミダゾール、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（２－メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、Ｎ－（１，１－ジメチルー３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して 0. 1 ～ 1 0 モル％、好ましくは 0. 2 ～ 5 モル％である。

【 0 0 6 0 】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平 1 - 2 0 6 0 8 8 号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭 6 1 - 2 3 7 6 8 1 号公報、同 6 3 - 3 0 7 9 7 9 号公報に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平 7 - 2 8 5 2 6 5 号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平 7 - 9 7 5 8 号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平 8 - 2 5 7 9 5 号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

【 0 0 6 3 】

本発明に係る表層の膜厚としては、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

表層の膜厚の測定方法としては、表層を設けた記録媒体断面を正確に垂直方向に切断した後、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて観察する方法を挙げることができる。

【0064】

本発明に係るインクジェット記録媒体においては、支持体と上記表層との間に、インク溶媒を吸収するインク吸収層を設けることが好ましい。

【0065】

記録媒体のインク吸収層としては、大きく別けて、膨潤型と空隙型とがある。

膨潤型としては、親水性バインダーとして、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用して塗布しこれをインク吸収層としたものを用いることができる。

【0066】

空隙型としては、微粒子及び親水性バインダーを混合して塗布したもので、特に光沢性のあるものが好ましい。微粒子としては、アルミナもしくはシリカが好ましく、特に、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のシリカを用いたものが好ましい。親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用したものが好ましい。

【0067】

連続、あるいは高速プリントに適性を持たせるには、記録媒体のインク吸収速度が速い方が適しており、この点から、空隙型を特に好ましく用いることができる。

【0068】

以下、空隙型インク吸収層（空隙層ともいう）について更に詳細に説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、

インクジェット記録媒体を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を作製する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが特に好ましい。

【0069】

上記の目的で使用される無機微粒子としては、前述の表層で用いられる無機顔料微粒子と同様のものを用いることができる。

【0070】

また、親水性バインダーとしては、前述の表層で記載した水溶性バインダーと同様の化合物を挙げることができる。

【0071】

インク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般にはインクジェット記録媒体1m²当たり、通常、5～30g、好ましくは10～25gである。

【0072】

また、インク吸収層に用いられる無機微粒子と水溶性樹脂の比率は、質量比で通常2：1～20：1であり、特に3：1～10：1であることが好ましい。

【0073】

インク吸収層では、表層で用いるのと同様のカチオン性ポリマーを含有しても良く、インクジェット記録媒体1m²当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

【0074】

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録媒体 1 m^2 当り 20 ml 以上であることが好ましい。空隙容量が $20\text{ ml}/\text{m}^2$ 未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの問題が生じやすい。

【0075】

空隙型の他のタイプとして、無機微粒子を用いてインク溶媒吸収層を形成させる以外に、ポリウレタン樹脂エマルジョンと水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ポリビニルアルコールとを併用し、更にエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を併用させた塗工液を用いてインク溶媒吸収層を形成させてもよい。この場合のポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリカーボネート鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有する粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であるポリウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、ポリウレタン樹脂エマルジョンのポリウレタン樹脂がポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオールを有するポリオールと脂肪族系イソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂が、分子内にスルホン酸基を有し、さらにエピクロルヒドリンポリアミド樹脂及び水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ビニルアルコールを有することが更に好ましい。

【0076】

上記ポリウレタン樹脂を用いたインク溶媒吸収層は、カチオンとアニオンの弱い凝集が形成され、これに伴い、インク溶媒吸収能を有する空隙が形成されて、画像形成できると推定される。

【0077】

本発明においては、インクジェット記録媒体のインク吸収層全体の平均空隙率が $40\sim70\%$ であること、あるいは前述の表層の空隙率が $30\sim70\%$ であることが好ましい。

【0078】

インク吸収能を有するインク吸収層全体、あるいは表層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率といい、一つの方法としては、以下の式に従って求め

ることができる。

【0079】

空隙率 = $100 \times [(\text{全乾燥膜厚} - \text{塗布固形分膜厚}) / (\text{全乾燥膜厚})]$

また、下記の方法によっても、インク吸収層全体、あるいは表層の空隙率を測定することができる。例えば、 $100\mu\text{m}$ ポリエチレンテレフタレート上に、全インク吸収層あるいは表層のみを塗布し、ブリストー測定による飽和転移量、あるいは吸水量測定などによっても簡易に求めることができる。

【0080】

次いで、本発明に係るインクジェット記録媒体で用いる支持体について説明する。

【0081】

本発明で用いる支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙およびキャストコート紙などの紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体を用いることができるが、本発明の効果をより発揮させる観点から、非吸水性支持体を用いることが好ましい。

【0082】

本発明において用いられる非吸水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは、透明又は半透明なものも使用できる。

【0083】

本発明において、特に好ましい支持体は、紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

【0084】

以下、本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0085】

本発明に係る支持体に用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSP及び／またはLDPの比率は10～70%が好ましい。上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0086】

紙中には、例えば、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0087】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0088】

紙の坪量は50～250gが好ましく、特に、70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210 μ mが好ましい。

【0089】

紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7～1.2g/cm³（JIS P 8118）が一般的で

ある。更に原紙剛度は J I S P 8 1 4 3 に規定される条件で 2 0 ~ 2 0 0 g が好ましい。

【 0 0 9 0 】

紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【 0 0 9 1 】

紙の pH は、J I S P 8 1 1 3 で規定された熱水抽出法により測定された場合、p H 5 ~ 9 であることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。

この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【 0 0 9 3 】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。

紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン (L D P E) 及び／または高密度のポリエチレン (H D P E) であるが、他の L L D P E やポリプロピレン等も一部使用することができる。

【 0 0 9 4 】

特に、塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね 1 ~ 2 0 % 、好ましくは 2 ~ 1 5 % である。

【 0 0 9 5 】

ポリオレフィン層中には白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【 0 0 9 6 】

着色顔料としては、例えば、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンプルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、

アンスラキノンブルー等が挙げられる。

【0 0 9 7】

蛍光増白剤としては、例えば、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0 0 9 8】

紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15～50 μm 、バック層側で10～40 μm の範囲である。表裏のポリエチレンの比率は、インク吸収層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表／裏のポリエチレンの比率は、厚みで概ね3／1～1／3である。

【0 0 9 9】

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下(1)～(7)の特性を有していることが好ましい。

【0 1 0 0】

(1) 引っ張り強さは、J I S P 8 1 1 3で規定される強度で縦方向が19.6～29.4 N、横方向が9.8～19.6 Nであることが好ましい。

【0 1 0 1】

(2) 引き裂き強度は、J I S P 8 1 1 6で規定される強度で縦方向が0.20～2.94 N、横方向が0.098～2.45 Nが好ましい。

【0 1 0 2】

(3) 圧縮弾性率は、9.8 kN/cm²が好ましい。

(4) 不透明度は、J I S P 8 1 3 8に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい。

【0 1 0 3】

(5) 白さは、J I S Z 8 7 2 7で規定されるL*、a*、b*が、L*=80～96、a*=-3～+5、b*=-7～+2であることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

(6) クラーク剛直度は、記録媒体の搬送方向のクラーク剛直度が $50 \sim 300 \text{ cm}^3/100$ である支持体が好ましい。

【 0 1 0 5 】

(7) 原紙中の水分は、中紙に対して $4 \sim 10\%$ が好ましい。

(8) インク吸収層を設ける面側の光沢度 (75度鏡面光沢度) は、 $10 \sim 90\%$ が好ましい。

【 0 1 0 6 】

次いで、本発明に係る水性染料インクについて説明する。

本発明に係る水性染料インクは、少なくともノニオン性樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有することが特徴である。

【 0 1 0 7 】

はじめに、本発明に係るノニオン性樹脂微粒子について説明する。

本発明で用いることのできるノニオン性樹脂微粒子を構成するポリマーとしては、特に制限はないが、例えば、アクリル系樹脂 (例えば、アクリル樹脂、アクリルースチレン共重合体、アクリル酢酸ビニル共重合体、アクリルシリコン共重合体等)、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル系樹脂 (例えば、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体等)、ブタジエン系樹脂 (例えば、スチレンブタジエン共重合体、アクリルニトリルブタジエン共重合体等)、フッ素系樹脂、ポリアミド系樹脂等を挙げることができ、通常、これらの樹脂微粒子は、乳化重合法によって得られる。そこで用いられる界面活性剤、重合開始剤等については、常法で用いられるものを用いれば良い。樹脂微粒子の合成法に関しては、米国特許第 2, 852, 368 号、同 2, 853, 457 号、同 3, 411, 911 号、同 3, 411, 912 号、同 4, 197, 127 号、ベルギー特許第 688, 882 号、同 691, 360 号、同 712, 823 号、特公昭 45-5331 号、特開昭 60-18540 号、同 51-130217 号、同 58-137831 号、同 55-50240 号等に詳しく記載されている。

【 0 1 0 8 】

また、本発明に係るノニオン性樹脂微粒子は、市販品としても容易に入手する

ことができ、例えば、第一工業製薬社製のスーパーフレックス500、550、大日本インキ社製のボンディック1040N、1050B-NS、1230NS、1250、1310NSA、1610NS、1670NS、1850NS、1910、1980NS、2210、2220、WLI-601、WLI-602、ES-850、ES-801、住友化学社製のスミカフレックスS-305、S-400、S-400HQ、S-410、S-450、S-460、S-7400、S-480、S-700、S-751、S-830、S-950、S-960、武田薬品工業社製のタケラックW-512A6、W-635、XW-74-X08N、日華化学社製のエバファノールAP-6、AP-12、AP-24、APC-55、APC-66、一方社油脂製のULS-700、ULS-1700等を挙げることができる。

【0109】

本発明においては、ノニオン性樹脂微粒子の平均粒径が、10nm以上、200nm以下であることが好ましく、より好ましくは50～150nmである。

【0110】

ノニオン性樹脂微粒子の平均粒径は、光散乱方式やレーザードップラー方式を用いた市販の粒径測定装置、例えば、ゼータサイザー1000（マルバーン社製）等を用いて、簡便に求めることができる。

【0111】

また、本発明に係る水溶性染料インクにおいては、ノニオン性樹脂微粒子のインク中での含有量が、0.2～10質量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～5質量%である。ノニオン性樹脂微粒子の添加量が0.2質量%以上であれば、ガス褪色性に対し、より十分な効果を発揮することができ、10質量%以下であれば、インク吐出性のより安定となり、更に保存中でのインク粘度の上昇を抑制することができより好ましい。

【0112】

また、本発明においては、ノニオン性樹脂微粒子の最低造膜温度（MFT）またはガラス転移温度（Tg）のいずれかが、60℃以下であることが好ましい。本発明においては、ノニオン性樹脂微粒子の最低造膜温度をコントロールするた

め、造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は、可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶媒）であり、例えば「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」に記載されている。

【0113】

本発明に係る水溶性染料インクには、上記のノニオン性樹脂微粒子の他に、少なくとも水溶性染料、水及び有機溶剤を含有している。

【0114】

本発明で用いることのできる水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサントゲン染料、キノロン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができ、その具体的化合物を以下に示す。ただし、これら例示した化合物に限定されるものではない。

【0115】

〔C. I. アシッドイエロー〕

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246

〔C. I. アシッドオレンジ〕

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168

〔C. I. アシッドレッド〕

1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215

、 217、225、226、249、251、254、256、257、260
、 261、265、266、274、276、277、289、296、299
、 315、318、336、337、357、359、361、362、364
、 366、399、407、415

〔C. I. アシッドバイオレット〕

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90
、 97、102、109、126

〔C. I. アシッドブルー〕

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90
、 92、103、104、112、113、114、120、127、128、
129、138、140、142、156、158、171、182、185、
193、199、201、203、204、205、207、209、220、
221、224、225、229、230、239、249、258、260、
264、278、279、280、284、290、296、298、300、
317、324、333、335、338、342、350

〔C. I. アシッドグリーン〕

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、
81、84、104、108、109

〔C. I. アシッドブラウン〕

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、
248、282、283、289、294、297、298、301、355、
357、413

〔C. I. アシッドブラック〕

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、1
09、112、119、132、140、155、172、187、188、1
94、207、222

〔C. I. ダイレクトイエロー〕

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、8
6、87、98、105、106、130、132、137、142、147、

153

[C. I. ダイレクトオレンジ]

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118

[C. I. ダイレクトレッド]

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83
、84、89、95、212、224、225、226、227、239、24
2、243、254

[C. I. ダイレクトバイオレット]

9、35、51、66、94、95

[C. I. ダイレクトブルー]

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106
、108、160、168、189、192、193、199、200、201
、202、203、218、225、229、237、244、248、251
、270、273、274、290、291

[C. I. ダイレクトグリーン]

26、28、59、80、85

[C. I. ダイレクトブラウン]

44、106、115、195、209、210、222、223

[C. I. ダイレクトブラック]

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、1
18、132、146、154、159、169

[C. I. ベイシックイエロー]

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、4
1、45、51、63、67、70、73、91

[C. I. ベイシックオレンジ]

2、21、22

[C. I. ベイシックレッド]

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、3
6、39、46、51、52、69、70、73、82、109

[C. I. ベイシックバイオレット]

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39

[C. I. ベイシックブルー]

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、
69、75、77、92、100、105、117、124、129、147、
151

[C. I. ベイシックグリーン]

1、4

[C. I. ベイシックブラウン]

1

[C. I. リアクティブイエロー]

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39
、42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、10
2、105、111、125、135、136、137、142、143、14
5、151、160、161、165、167、168、175、176

[C. I. リアクティブオレンジ]

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、
64、67、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、
93、95、107

[C. I. リアクティブレッド]

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、
35、43、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、
106、111、112、113、114、116、120、123、124、
128、130、136、141、147、158、159、171、174、
180、183、184、187、190、193、194、195、198、
218、220、222、223、228、235

[C. I. リアクティブバイオレット]

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38

[C. I. リアクティブブルー]

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、214、220、221、222、231、235、236

〔C. I. リアクティブグリーン〕

8、12、15、19、21

〔C. I. リアクティブブラウン〕

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46

〔C. I. リアクティブブラック〕

5、8、13、14、31、34、39

等が挙げられ、これら上記に列挙した染料は、「染色ノート第21版」（出版；色染社）等に記載されている。

【0116】

これら水溶性染料のなかでもフタロシアニン染料が好ましい。

フタロシアニン染料としては、無置換あるいは中心元素を有するものが挙げられ、中心元素としては金属、非金属のものが挙げられ、好ましくは銅であり、より好ましくはC. I. ダイレクトブルー199が挙げられる。

【0117】

本発明で用いることのできる有機溶媒は、特に制限はないが、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコ

ール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0118】

本発明に係る水溶性染料インクにおいて、各種の界面活性剤を用いることができる。本発明で用いることのできる各界面活性剤として、特に制限はないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリ

オキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0119】

また、本発明におけるインク中に、高分子界面活性剤も用いることができ、例えば、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0120】

本発明に係る水溶性染料インクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、射出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

【0121】

本発明のインクジェット記録方法で使用するインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また吐出方式としては、電

気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0122】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0123】

実施例 1

《記録媒体の作製》

〔記録媒体 1 の作製〕

（シリカ分散液 D 1 の調製）

予め均一に分散されている 1 次粒子の平均粒径が約 $0.012\ \mu\text{m}$ の気相法シリカ（日本アエロジル社製：アエロジル 200）を 25 質量%、水溶性蛍光増白剤 UVITEXNFW LIQUID（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を 0.3 質量%含むシリカ分散液 B 1（pH=2.3、エタノール 1 質量%含有）の 400 L を、カチオン性ポリマー（P-A）を 12%、n-プロパノールを 10 質量%およびエタノールを 2%含有する水溶液 C 1（pH=2.5、サンノブコ社製の消泡剤 SN381 を 2 g 含有）の 110 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加した。次いで、ホウ酸とほう砂の 1：1 質量比の混合水溶液 A 1（各々 3 質量%の濃度）の 54 L を攪拌しながら徐々に添加した。

【0124】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、 $3\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D 1 を得た。

【0125】

上記シリカ分散液 D 1 を、 $30\mu\text{m}$ の濾過精度を有するアドバンテック東洋社製の TCP-30 タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

【0126】

(シリカ分散液 D 2 の調製)

上記シリカ分散液 B 1 の 400 L を、カチオン性ポリマー (P-2) を 12 質量%、*n*-プロパノール 10 質量% およびエタノールを 2 質量% 含有する水溶液 C 2 ($\text{pH}=2.5$) の 120 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加し、次いで、上記混合水溶液 A 1 の 52 L を攪拌しながら徐々に添加した。

【0127】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで $3\text{ kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D 2 を得た。

【0128】

上記シリカ分散液 D 2 を、 $30\mu\text{m}$ の濾過精度を有するアドバンテック東洋社製の TCP-30 タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

【0129】

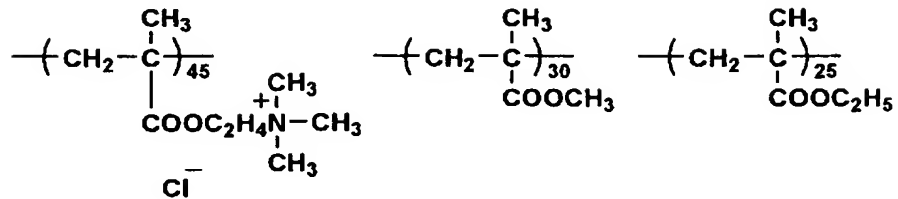
(オイル分散液の調製)

ジイソデシルフタレート 20 kg と酸化防止剤 (AO-1) 20 kg とを 45 kg の酢酸エチルに加熱溶解し、酸処理ゼラチン 8 kg、カチオン性ポリマー P-1 を 2.9 kg およびサポニン 10.5 kg とを含有するゼラチン水溶液 210 L と 55°C で混合し、高圧ホモジナイザーで乳化分散した後、全量を純水で 300 L に仕上げて、オイル分散液を調製した。

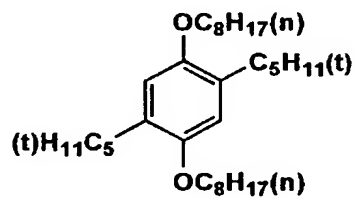
【0130】

【化6】

カチオン性ポリマーP-A



酸化防止剤(AO-1)



【0131】

(塗布液の調製)

上記調製した各分散液を使用して、以下に記載の各添加剤を順次混合して、塗布液を調製した。なお、各添加量は塗布液1L当たりの量で表示した。

【0132】

〈第1層用塗布液：最下層〉

シリカ分散液D1	580ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）	
6.5%水溶液	290ml
オイル分散液	30ml
ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE803）	42ml
エタノール	8.5ml

純水で全量を 1000 ml に仕上げた

〈第 2 層用塗布液〉

シリカ分散液 D 1 600 ml

ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液
5 ml

ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）

6. 5%水溶液 270 ml

オイル分散液 20 ml

ラテックス分散液（昭和高分子社製：AE803） 22 ml

エタノール 8 ml

純水で全量を 1000 ml に仕上げた

〈第 3 層用塗布液〉

シリカ分散液 D 2 630 ml

ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液
5 ml

ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）

6. 5%水溶液 270 ml

オイル分散液 10 ml

ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE803） 5 ml

エタノール 3 ml

純水で全量を 1000 ml に仕上げた

〈第 4 層用塗布液：表層〉

シリカ分散液 D 2 660 ml

ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液
5 ml

ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）

6. 5%水溶液 250 ml

ベタイン型界面活性剤－1の4%水溶液 3 ml

サポニンの25%水溶液 2 ml

エタノール

3 m l

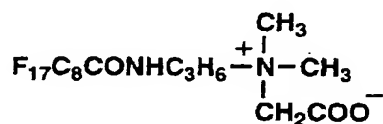
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げた

なお、第 4 層におけるカチオン性ポリマー（P - 2）と無機顔料微粒子（アエロジル 2 0 0）との質量比は、1 : 6 . 9 である。

【 0 1 3 3 】

【化 7】

ベタイン型界面活性剤 - 1



【 0 1 3 4 】

上記の様にして調製した各塗布液を、2 0 μ m の濾過精度を持つアドバンテック東洋社製の T C P D - 3 0 フィルターで濾過した後、T C P D - 1 0 フィルターで濾過した。

【 0 1 3 5 】

（塗布）

次に、上記の各塗布液を下記に記載の湿潤膜厚となるよう、4 0 ℃で両面にポリエチレンを被覆した紙支持体 1 上に、スライドホッパー型コーターを用いて 4 層同時塗布した。

【 0 1 3 6 】

〈湿潤膜厚〉

第 1 層：4 2 μ m

第 2 層：3 9 μ m

第 3 層：4 4 μ m

第 4 層：3 8 μ m

なお、上記で使用した紙支持体 1 は、含水率が 8 % で、坪量が 1 7 0 g の写真用原紙表面を、アナターゼ型酸化チタンを 6 % 含有するポリエチレンを厚さ 3 5 μ m で押し出し熔融塗布し、裏面には厚さ 4 0 μ m のポリエチレンを押し出し溶

融塗布した。表面側は、コロナ放電した後、ポリビニルアルコール（クラレ社製 P V A 2 3 5）を記録媒体 1 m²当たり 0. 0 5 g になるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電加工した後、T g が約 8 0 ℃ のスチレン・アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約 0. 4 g、帯電防止剤（カチオン性ポリマー）0. 1 g および約 2 μ m のシリカ 0. 1 g をマット剤として含有するバック層を塗布した。

【0 1 3 7】

なお、インク吸収層用塗布液の塗布を行った後の乾燥は、5 ℃ に保った冷却ゾーンを 1 5 秒間通過させて膜面の温度を 1 3 ℃ にまで低下させた後、複数設けた乾燥ゾーンの温度を適宜設定して乾燥を行った後、ロール状に巻き取って記録媒体 1 を得た。

【0 1 3 8】

〔記録媒体 2 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、第 4 層（表層）で用いたカチオン性ポリマー（P - 2）を、同量のカチオン性ポリマー（P - 8）に置き換えた以外は同様にして、記録媒体 2 を作製した。

【0 1 3 9】

〔記録媒体 3 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、第 4 層（表層）で用いた無機顔料微粒子（気相法シリカ）に代えて、同量の気相法アルミナ（商品名：酸化アルミニウム C、デグサ社製、一次平均粒径 1 3 n m）を用いた以外は同様にして、記録媒体 3 を作製した。

【0 1 4 0】

〔記録媒体 4 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、第 4 層（表層）で用いたカチオン性ポリマー（P - 2）と無機顔料微粒子（気相法シリカ）の比率を 1 : 4. 0 に変更した以外は同様にして、記録媒体 4 を作製した。

【0 1 4 1】

〔記録媒体 5 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、紙支持体 1 に代えて、下記の方法で作製した紙支持体 2 を用いた以外は同様にして、記録媒体 5 を作製した。

【0 1 4 2】

（紙支持体 2 の作製）

カナダ標準濾水度が 3 3 0 m l まで叩解した広葉樹クラフトパルプ（L B K P）7 0 質量部と、カナダ標準濾水度が 2 8 0 m l まで叩解した広葉樹晒亜硫酸パルプ（L B S P）2 5 質量部、カナダ標準濾水度が 2 8 0 m l まで叩解した針葉樹クラフトパルプ（N B K P）5 質量部を混合し、ダブルディスクリファイナーの回転数を変化させて、質量平均繊維長が 1 . 2 0 mm となるパルプを得た。叩解パルプそれぞれ 1 0 0 部に対し、カチオン化澱粉を 2 . 0 部、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー樹脂を 0 . 4 部、アニオン性ポリアクリルアミド樹脂 0 . 1 部、ポリアミドポリアミンエピクロールヒドリン樹脂 0 . 7 部を添加し、苛性ソーダで p H 7 . 5 に調整した後、長網抄紙機で坪量 1 7 0 g、厚さ 1 6 0 μ m の紙支持体 2 を作製した。

【0 1 4 3】

〔記録媒体 6 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、第 4 層（表層）で用いたカチオン性ポリマー（P - 2）を除いた以外は同様にして、記録媒体 6 を作製した。

【0 1 4 4】

《水性染料インクの調製》

〔染料インク 1 の調製〕

C . I . D i r e c t B l u e 1 9 9	3 質量%
ジエチレングリコール	2 5 質量%
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	0 . 0 1 質量%

水で全量を 1 0 0 質量% に仕上げて、染料インク 1 を調製した。

【0 1 4 5】

〔染料インク 2 ～ 7 の調製〕

上記染料インク 1 に、表 1 に記載の各樹脂微粒子を、表 1 に記載の含有量となるように添加した以外は同様にして、染料インク 2 ～ 7 を調製した。

【0 1 4 6】

なお、染料インク 2 ～ 7 の調製に用いた樹脂微粒子の詳細は、以下の通りである。

【0 1 4 7】

N L x A：ノニオン性樹脂微粒子（ウレタン樹脂 スーパーフレックス 5 0 0
M F T = 5 ℃ 平均粒径 = 1 4 0 n m 第一工業製薬社製）

N L x B：ノニオン性樹脂微粒子（アクリル樹脂 モビニール 7 3 0 M F T
= 0 ℃ 平均粒径 = 1 2 0 n m クラリアント社製）

N L x C：ノニオン性樹脂微粒子（アクリル樹脂 ニッポール L x 8 1 6 T
g = - 1 0 ℃ 平均粒径 = 1 4 0 n m 日本ゼオン社製）

N L x D：ノニオン性樹脂微粒子（ウレタン樹脂 スーパーフレックス E - 4
0 0 0 M F T = 5 ℃ 平均粒径 = 2 8 0 n m 第一工業製薬社製）

N L x E：ノニオン性樹脂微粒子（ウレタン樹脂 タケラック W - 6 3 5 M
F T = 7 1 ℃ 平均粒径 = 1 5 0 n m 武田薬品工業社製）

A L x 1：アニオン性樹脂微粒子（ウレタン樹脂微粒子 スーパーフレックス
1 3 0 M F T = 5 5 ℃ 平均粒径 = 4 2 n m 第一工業製薬社製）

なお、各樹脂微粒子の平均粒径は、レーザードップラー方式のゼータサイザー
1 0 0 0（マルバーン社製）を用いて測定した。

【0 1 4 8】

【表 1】

画像 番号	記録媒体					インク					備考
	番号	支持体	表層の構成		番号	樹脂 微粒子	粒径 (nm)	MFT、Tg (°C)	含有量 (質量%)		
			ポリマー(A)	無機微粒子(B)						A：B	
1	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	2	NLxA	140	5	2.0	本発明
2	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	3	NLxB	120	0	2.0	本発明
3	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	4	NLxC	140	-10	2.0	本発明
4	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	5	NLxD	280	5	2.0	本発明
5	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	6	NLxE	150	71	2.0	本発明
6	2	非吸水性	P-8	気相法シリカ	1：5.6	3	NLxB	120	0	2.0	本発明
7	3	非吸水性	P-2	気相法アルミナ	1：5.6	3	NLxB	120	0	2.0	本発明
8	4	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：4.0	3	NLxB	120	0	2.0	本発明
9	5	吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	3	NLxB	120	0	2.0	本発明
10	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	1	—	—	—	—	比較例
11	1	非吸水性	P-2	気相法シリカ	1：5.6	7	ALx1	42	55	2.0	比較例
12	6	非吸水性	—	気相法シリカ	—	2	NLxB	120	0	2.0	比較例

【0 1 4 9】

《インクジェット画像形成》

プリンターとして、セイコーエプソン社製のMJ 8 0 0 Cを用い、プリンター

に装備されているインクカートリッジに、上記調製した染料インク 1 ～ 7 をそれぞれ装填し、表 1 に記載の各記録媒体との組み合わせにより、吐出量として 1 0 m l / m² となるようにベタ画像と、線巾が 7 2 0 d p i （本発明でいう d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す）で 1 ピクセル分のシアン細線を印字し、画像 1 ～ 1 2 を出力した。

【 0 1 5 0 】

《インクジェット画像の測定及び評価》

以上の様にして形成したシアン画像について、下記の方法に従って各測定及び評価を行った。

【 0 1 5 1 】

（ガス褪色耐性の評価）

各ベタ画像を、2 3 ℃でオゾン濃度が 5 0 p p m の環境下に 1 2 0 分間曝露させた後、曝露前後の反射濃度を光学濃度計（X - R i t e 社製 X - R i t e 9 3 8）の赤色単色光で測定し、下式の従い画像残存率を求め、下記の基準に則りガス褪色耐性の評価を行った。

【 0 1 5 2 】

画像残存率 = 曝露後の濃度 / 曝露前の濃度 × 1 0 0 （％）

- 5 : 画像残存率が 9 5 % 以上
- 4 : 画像残存率が 8 5 ～ 9 5 % 未満
- 3 : 画像残存率が 7 0 ～ 8 5 % 未満
- 2 : 画像残存率が 6 0 ～ 7 0 % 未満
- 1 : 画像残存率が 6 0 % 未満

（光沢性の評価）

上記作成したベタ画像を、写像性測定器 I C M - 1 D P （スガ試験機械社製）で反射 6 0 度、光学くし 2 m m での写像性（光沢値 C 値％）を測定した。評価は、以下の基準によって行った。

【 0 1 5 3 】

- 4 : C 値％が 7 1 以上
- 3 : C 値％が 7 0 ～ 5 6

2 : C 値 % が 5 5 ~ 4 1

1 : C 値 % が 4 0 以下

上記評価ランクにおいて、4、3 が実用上特に好ましいランクと判断した。

【 0 1 5 4 】

(滲み耐性の評価)

滲み耐性の評価は、上記で作成した細線画像を 6 0 ℃、8 0 % R H の恒温恒湿器中で 7 日間保存した後、常温常湿下で保存した同構成の画像と比較して、保存処理前後の細線変化を、2 0 人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

【 0 1 5 5 】

◎ : 保存前後で変化しないと評価した人が 1 6 人以上

○ : 保存前後で変化しないと評価した人が 1 2 ~ 1 5 人

△ : 保存前後で変化しないと評価した人が 8 ~ 1 1 人

× : 保存前後で変化しないと評価した人が 7 人以下

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【 0 1 5 6 】

【表 2】

画像 番号	各評価結果			備考
	ガス褪色耐性	光沢性	滲み耐性	
1	5	4	◎	本発明
2	5	4	◎	本発明
3	4	4	◎	本発明
4	3	3	○	本発明
5	3	4	◎	本発明
6	5	4	◎	本発明
7	3	3	○	本発明
8	3	4	◎	本発明
9	5	3	◎	本発明
10	1	1	×	比較例
11	2	1	△	比較例
12	2	2	△	比較例

【 0 1 5 7 】

表 2 より明らかなように、記録媒体として、表層に無機顔料微粒子及びカチオ

ン性ポリマーを含有し、ノニオン性樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有する水性染料インクを用いて形成した本発明の画像は、比較画像に対して、保存環境下でのガスによる褪色を受けにくく、光沢性及び滲み耐性に優れていることが分かり、更に、記録媒体とし表層のシリカを用いること、カチオン性ポリマーと無機微粒子の比率を特定の範囲とすること、あるいは支持体として非吸水性支持体を用いることにより本発明の効果がより一層発揮されていることが分かり、また、染料インクとして、特定の平均粒径あるいはMF TまたはT gを有するノニオン性樹脂微粒子を用いることにより、本発明の効果がより一層発揮されていることが分かる。

【0158】

実施例 2

実施例 1 に記載の方法と同様にして、シアンインク (C) である染料インク 1 ～ 7 に代えて、イエローインク (Y)、マゼンタインク (M) 及びブラックインク (K) を用いて、同様の構成で画像を印字した後、同様の評価を行った結果、いずれのインクにおいても、実施例 1 のシアンインクと同様の結果を得ることができた。

【0159】

実施例 3

実施例 1 及び 2 で調製した Y、M、C、K の 4 色のインクと、各インク中の水溶性染料の添加量を 1/4 に調整した淡色の 4 色インク (L y、L m、L c、L k) の計 8 色のインクを、インクジェットプリンター (IGUAZU 1044 SD コニカ社製) に装填し、実施例 1 で作製した記録媒体 1 上に画像印字を行った結果、ガス褪色耐性、光沢性、滲み耐性に優れた良好な画像を得ることができた。

【0160】

【発明の効果】

本発明により、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れたインクジェット記録方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、ガス褪色耐性、光沢性及び滲み耐性に優れたインクジェット記録方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも 1 層のインク吸収層を有し、該支持体から最も離れた位置にあるインク吸収層である表層が、無機顔料微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する空隙構造を有するインクジェット記録媒体に、ノニオン性樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有する水性染料インクを吐出して画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 4 4
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 9 7 7 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月 6日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 4 9 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社